

溶融塩電解法による単体ボロンの製造

明 石 和 夫・江 上 一 郎

単体ボロンの製造法として特に溶融塩電解法を選び、従来の電解法を溶組成別に分類して電解機構を推定し、陰極電流効率と生成ボロンの純度の比較から、もっとも実用性のあるすぐれた溶組成として KCl-KBF₄ 系を採用し、基礎的実験により従来の実験結果の不備を補足するとともに KBF₄ を主体とした種々の新溶組成についても検討を加え、塩化物以外のある種のハライド添加による効果を認め、また、若干規模を拡大した半工業化実験により、今後の電解法についての見通しを検討した。

1. ま え が き

ボロンは周期律表では第Ⅲ族 b 準族に属する半導体元素で、地殻中の含有率は 0.0003~0.001% とされ、一般にホウ酸塩、ホウケイ酸塩の形で存在する。ボロンの含有量の高い主要鉱物を第 1 表に示した。これらは浮選を主体とした種々の選鉱過程を経て純粋のホウ砂やホウ酸の形に結晶させる。わが国はボロンの資源に乏しいので輸入に仰がざるを得ない。

単体ボロンの製造については、1808 年 J.L. Gay Lussac 等が無水ホウ酸を鉄製容器内でカリウムにより還元して、不純なボロンを得て以後種々の方法が提案されているが、大別すると

- (1) ホウ砂 (Na₂B₄O₇)、ホウ酸 (B₂O₃) を活性金属で還元する。
- (2) ボロンのハロゲン化物を活性金属で還元する。
- (3) 塩化ボロンを水素で還元する。
- (4) 溶融塩電解により陰極に析離させる。

となるが、ボロンが高温で酸素やチッ素と反応しやすく各種の金属と容易にホウ化物を作るので、いずれの方法によっても高純度のものを得ることは相当困難である。

しかし最近 J. Niemski²⁾ の報告によれば、(3) の方法で実験室的にかなり高純度 (99.999%) のものが得られたようである。比較的純度もよくある程度の量産も可能という条件を満たすものは (4) の電解法である。以上挙げたほか高純度ボロンの製造法としてボロンの水素化物、ハロゲン化物のフィラメント熱分解法があるが、こ

れらはボロンの帯溶融法や電子衝撃溶解法とともに、ボロンの精製法として興味がある。

現在明らかにされている単体ボロンの物理的・化学的性質のおもなものを第 2 表に示した。ボロンは高温で非常に反応性に富み、銅・アルミニウム・鋼等の脱酸脱ガス剤として有用であり、中性子吸収断面積が大きいことから原子力関係でも応用面があるが、現在のところ、単体としては比較的用途が限定され需要が少ない。しかし炭化ボロン (B₄C)、チッ化ボロン (BN)、金属ホウ化物 (特に遷移金属ホウ化物) 等はその高融点・高硬度・化学的安定性が注目され、耐熱材料・超硬材料としての将来性が期待できる。またチッ化ボロンやリン化ボロン (BP) はⅢ-V 化合物半導体としての特性をもつので、単体ボロンも含めてこれら化合物の精製法が確立され超高純度のものが入手できるようになれば、用途もおのずから拡大されるであろう。なおボロンとその水素化物はロケット燃料としても利用面がある。

ボロンは電子構造の上からはいわゆる electron deficient substance (電子不足物質) と呼ばれ、金属ホウ化物や水素化ボロンとともに化学結合論の研究に非常に興味深い分野を提供しており、その特異な性質が理論的に解明されつつあるのが現状である。筆者らは現在単体ボロン以外に、チッ化ボロンや金属ホウ化物の製造実験にも着手しているが、今回は単体ボロンの溶融塩電解法のみに関し、従来検討されていない点を明らかにした。

第 1 表 含ボロン主要鉱物¹⁾

鉱物名	成 分	B ₂ O ₃ % 理論値	比 重	結晶系	形 状	色
ホウ酸石	B ₂ O ₃ · 3H ₂ O	56.4	1.43	三 斜	板状、鱗状	白、灰
カーン石	Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 4H ₂ O	51.0	1.95	斜 方	石 膏 状	無、白、灰
曹灰ホウ石	Na ₂ O · 2CaO · 5B ₂ O ₃ · 16H ₂ O	43.8	1.65~1.91	単 斜	セ ン イ 状	白
ホウ砂	Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 10H ₂ O	36.6	1.69~1.72	単 斜	柱 状	白、灰、青、緑
灰ホウ石	2CaO · 3B ₂ O ₃ · 5H ₂ O	50.9	2.42	単 斜	短柱、粒状	無、乳白、黄、白、灰

第 2 表 ボロンの性質

化学記号	B	沸 点	約 2,530°C	中性子吸収断面積	755±1 パーン
原子記号	5	蒸 発 熱	75 Kcal/g · at	化学的性質	
原 子 量	10, 82	膨張係数	8.3×10 ⁻⁶		
同位元素	B ¹⁰ , B ¹¹	硬 度	Knoop 3,000	ハロゲンと容易に化合、塩酸、フッ酸に浸されな い硝酸、塩酸、硫酸の混酸に僅かに可溶	
密 度	2.33 g/cm ³	結 晶 形	非晶、斜方		
融 点	2,000~2,075°C	電気抵抗	常温で弱電導性		

2. 従来の溶融塩電解法の要約

古くは H. H. Kahlenberg³⁾, J. L. Andrieux^{4),5)} らの報文があり、その後アメリカの H. S. Cooper^{6),7),8)} らにより研究され、いくつかの特許が出されているが、その大部分が電解浴組成に関するものである。大別すると

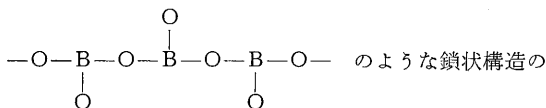
1) B_2O_3 を含むもの 2) B_2O_3 を含まず KBF_4

(4 フッ化ボロンカリウム) を主体とするもの

の2種類になる。溶媒としてはアルカリフッ化物、塩化物が用いられる。このように電解浴にはホウ酸やフッ化物が含まれるので、電解槽（通常陽極を兼ねる）には黒鉛のつばを用い、その中央に金属棒陰極を懸垂して電解する形式が普通で、ボロンの酸化、チッ化を防ぐため不活性ガスのふん囲気にする。つぎにやや詳細に浴組成に従って電解法を分類してみる。

(1) Na_2O (K_2O , MgO)- B_2O_3 系 (第3表)

電解により最初に陰極に析出するのは Na で、B は二次的反応すなわち B_2O_3 の Na による還元で生成する⁵⁾。 Na_2O と B_2O_3 の生成自由エネルギー変化⁹⁾から理論的分解電圧を計算してみると、たとえば $1000^\circ K (727^\circ C)$ で、前者が 1.42 V、後者が 1.76 V である。 B_2O_3 はたとえば Na_2O と $Na_2B_4O_7 (2B_2O_3-Na_2O)$ のような complex compound を作り、浴中では $Na_2B_4O_7 \rightleftharpoons 2Na^+ + B_4O_7^{2-}$ に解離していることも考えられる。いずれにしても陰極には Na が出てくることは当然予想される。Bockris¹⁰⁾によると M_2O (アルカリ酸化物) - B_2O_3 系では B_2O_3 が 25 モル % 以上になると



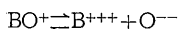
アニオンが急激に増加して、著しく浴の粘性が高まるとしている。このため B_2O_3 の濃度の高い浴では電解が困難になる。第3表には Andrieux^{4),5)} らの実験結果の1例を示した。Bの純度は低く電解浴として適当なものとはいえない。

第3表 Na_2O - B_2O_3 系の実験例

浴組成 (重量比)	温度 ($^\circ C$)	電圧 (V)	電流 (A)	分析値 (%)		陰極
				B	Fe	
Na_2O/B_2O_3 31/69	1,000	4.0	3	56.3		Fe
" 13/87	950	9.0	4.5	80.2	2.1	"

(2) KBF_4 - B_2O_3 , KCl - KBF_4 - B_2O_3 系 (第4表)

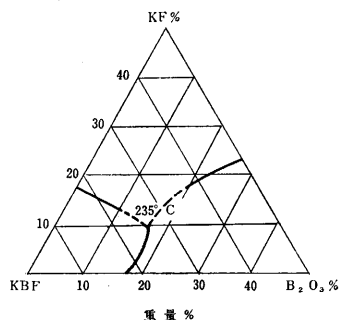
B_2O_3 は単独では溶融状態でも $B_2O_3 \rightleftharpoons 2B^{3+} + 3O^{2-}$ のように解離せず、電気を導かないので KBF_4 あるいは KCl - KBF_4 溶媒に溶解させて電解する。Murphy¹¹⁾によると B_2O_3 はこれらの溶媒中で、



のように、解離し、電解により陰極に B が析出し、陽極

に酸素が発生する。 B_2O_3 が浴中に不足してくると陽極効果を生ずるので、ときどき補給する必要がある。 B_2O_3 を 30% 以上含む浴は高粘度のため電解が困難となる。陽極に発生する酸素は陽極の黒鉛と反応して CO , CO_2 を生成し陽極を消耗すると同時に、黒鉛微粒子の浴中への懸濁を助長し、陰極に析出する B 中に C が混入してくる。

KF - KBF_4 - B_2O_3 系 (状態図は第1図¹⁵⁾ に示した) に LiF を添加し、 $KF/KBF_4/LiF=1/1/1$ (重量比) にして行

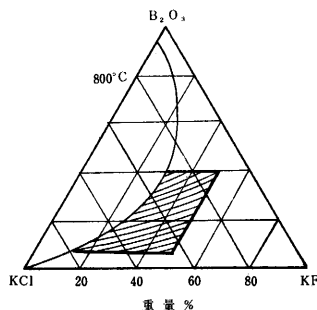


第1図

として現在最も優れたものに入る。

(3) KBF_4 ($NaBF_4$)- K_2O (Na_2O)- B_2O_3 系 (第4表)

K_2O , Na_2O 等は炭酸塩の形で添加し、 $900 \sim 950^\circ C$ に加熱して CO_2 を追い出す。 K_2O , Na_2O 添加の理由は明らかでないが、浴の "alkalinity" を調節するためであろう。D. H. Hobbs¹⁶⁾らは電解の進行につれて、浴の特性が変化するので、ときどき電解浴の一部を水に溶かしてその pH を測定し、電解浴の alkalinity の目安としている。この系では K_2O , Na_2O を添加するから、浴の alkalinity の比較的高いところで電解を行なっているわけである。



第2図

Na 塩を K 塩の代わりに用いる利点は、(1) 吸湿性が少ない。(2) 金属陰極の腐食が少ない。(3) 黒鉛陽極の浸食を減少させる等であるが、電解温度が低いと B 中に Na が混入してくる。電解温度を Na の沸点 ($883^\circ C$) より高くすれば Na の混入量を減らすことができるが、るつばの浸食、浴の蒸発等による損失の点からは好ましくない。この Na 混入の事実は陰極で B イオンと同時に Na イオンが放電していることを予想させるものである。

(4) KF - B_2O_3 , KF - KCl - B_2O_3 系 (第5表)

この系の状態図^{18),19)}を第2図に示した。斜線内の浴

第 4 表 $\text{KBF}_4-(\text{KCl})-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の実験例

実 験 者	浴組成 (重量比)	浴 温	電 圧 (V)	電 流	電流 効率	陰極	分 析 値			
							B	Fe	C	O
Cooper ¹²⁾	$\text{KBF}_4 : \text{B}_2\text{O}_3$ 95.3 : 4.7	700°C	7.4~7.7	(0.75 A/cm ²)	%	Fe	98%	0.64%	0.20%	%
矢野 ¹³⁾	$\text{KBF}_4 : \text{B}_2\text{O}_3$ 72 : 28	500~666	5~6	30 A	90	Mo	96.9		微量	
Cooper ⁷⁾	$\text{KCl} : \text{KBF}_4 : \text{B}_2\text{O}_3$ 70 : 22.5 : 7.5	850		500		Fe	99.5	0.28	0.16	
矢野 ¹⁴⁾	"	850	4.7~5.5	90	90.4	"	90.36~95.82			
Selibanov ¹⁵⁾	$\text{KBF}_4 : \text{KF} : \text{B}_2\text{O}_3^{**}$	400~600			90~92	?				
Hobbs ¹⁶⁾	$\text{KCl} : \text{KBF}_4 : \text{B}_2\text{O}_3^{**}$ 2 : 1 : 2	800	5.8	(1.244 A/sq. ft.)	81	Fe	80.6	0.32	3.13	
Murphy ¹⁷⁾	$\text{KBF}_4 : \text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 49 : 37 : 14	850		(0.6 A/cm ²)		"	85.1		5.8	9.1
" ¹⁷⁾	$\text{NaBF}_4 : \text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 45.5 : 25.5 : 29.0	873		15~20 A		"	88.7		7.3	4.0
" ¹⁷⁾	"	770		15~20		"	71.5		10.8	17.7
" ¹⁷⁾	$\text{NaBF}_4 : \text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 40 : 34.5 : 25.5	855		20		"	82.3			
Nies ¹⁸⁾	$\text{KCl} : \text{KBF}_4 : \text{B}_2\text{O}_3$ 70 : 22 : 8	827	3.5~3.7	295~360	79	"	95.0			

*) 第 1 図の三元共晶に近い組成を用いる。

**) このほかに KF 0.2, LiF 0.5, NH_4Cl 0.5 の割合に含む。第 5 表 $\text{KF}-(\text{KCl})-\text{B}_2\text{O}_3$ 系, その他の実験例

実 験 者	浴組成 (重量比)	浴 温	電 圧	電 流	電流効率	陰極	分 析 値			
							B	Fe	Si	O
Andrieux ⁵⁾	$\text{KF} : \text{B}_2\text{O}_3$ 70 : 30	880°C	3.0 V	13 A	%	Fe	81.7%	3.38%	1.6%	13.32%
Nies ¹⁸⁾	$\text{KF} : \text{B}_2\text{O}_3$ 85 : 15	877	2.9~3.2	310~355	28	"	90.7			
Andrieux ⁵⁾	$\text{KCl} : \text{KF} : \text{B}_2\text{O}_3$ 66.5 : 25.0 : 2.5	800	3.0	14		"	87.8	4.2	0.9%	7.6
Borax Consol. ¹⁹⁾	$\text{KCl} : \text{KF} : \text{B}_2\text{O}_3$ 34.5 : 40 : 25.5	775~930		(0.77~1.5 A/cm ²)		"	97.5			
Nies ¹⁸⁾	$\text{KF} : \text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 11.5 : 73.5 : 15	850	3.8~4.7	600~740	81	"	87.8			
" ¹⁸⁾	$\text{KCl} : \text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 59 : 21 : 20	882	4.3~5.4	560~780	1	"	65.0			
" ¹⁸⁾	$\text{KCl} : \text{KF} : \text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ 23.5 : 31.5 : 21.5 : 23.5	857	4.2~5.3	570~800	31	"	79.3			
Andrieux ⁵⁾	$\text{KCl} : \text{KF} : \text{K}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3$ 66.5 : 25.0 : 8.5	800	3.5	14		"	32.2	4.2	15.4	12.06
" ⁵⁾	$\text{KCl} : \text{KF} : \text{Na}_2\text{O} : 2\text{B}_2\text{O}_3$ 66.5 : 25.0 : 8.5	800	3.5	14		"	44.4	3.7	1.8%	

組成が電解に適当なものとされている。溶媒に KBF_4 を含まない点が B, C と異なる。浴が空気に触れて酸化し、浴の alkalinity が増す場合には、浴中に HCl , HF , Methylchloride , KHF_2 等を導入している¹⁸⁾。この場合も電解温度が K の沸点 (760°C) より高い方が B の純度が向上するといわれ (3) の場合と同様に K が一部陰極に析出しているのではないかと考えられる。電解の成績は (2) の例に及ばない。

(5) $\text{KCl-KHF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{KCl-K}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3\text{-KHF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系 (第 6 表)

酸性フッ化カリウム (KHF_2) を最初から浴に添加して浴の "alkalinity" を低め、また新しいボロン化合物 $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{BF}_3$ 等を用いた新浴組成である。好結果が報告されている^{20), 21)}。

その他種々の浴組成が提案され、第 6 表に一括したが結果的には見るべきものが少ない。

(6) B_4C を陽極にする方法²²⁾

KBF_4 を主体とし、これに KCl , NaCl , KF 等を添加した混合塩を carrier salt とし、陽極の B_4C より B を回収する一種の電解精製法で、 B_4C と陰極を隔離するための多孔質黒鉛隔膜の使用、低電圧操業の必要、 B_4C の純度の影響等問題点も多いが、興味深い着想である。 $\text{KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ 系による電解採取法にこの種の精製法を併用した特殊電解法²³⁾もある。

(7) B_2O_3 を含まない系

3. 以下で詳述する (第 7 表参照)。

3. KCl-KBF_4 , KCl-KF-KBF_4 系電解浴の特徴

2. では B_2O_3 を含む電解浴についてのみ触れたが、こ

第6表 B₂O₃を含む各種電解浴実験例

実験者	浴組成 (重量比)	浴温	電圧	電流	電流効率	陰極	分析値		
							B	Fe	他
矢野 ²⁰⁾	KCl : KHF ₂ : B ₂ O ₃ 70 : 21 : 9	800~850°C	3.5~4.2V	90A	70.1%	Fe	98.3%		
" ²¹⁾	KCl : K ₂ O · 4BF ₃ : KHF ₂ : B ₂ O ₃ 74.5 : 12 : 12 : 1.5	800	3.0~4.2	90	75	"	98		
Andrieux ⁵⁾	KCl : LiF : B ₂ O ₃ 83.4 : 8.3 : 8.3	830	4.5	17		"	65.6		
" ⁵⁾	MgCl ₂ : MgF ₂ : B ₂ O ₃ 83.4 : 8.3 : 8.3	800	5.5	18		"	87.8		Mg 4.9
" ⁵⁾	KCl : AlF ₃ : B ₂ O ₃ 66.5 : 23.3 : 10.1	825	4.2	13		"	67.9	2.8	Al 3.3
Nies ¹⁸⁾	NaCl : NaF : B ₂ O ₃ 39 : 36 : 25	836	3.7~3.9	340~370	27	"	79.4		
" ¹⁸⁾	MgF ₂ : KF : B ₂ O ₃ 11 : 79 : 10	906	3.2~3.5	315~360	18	"	84.3		
Ellis ²⁴⁾	HPO ₃ : NaPO ₃ : NH ₄ BF ₄ = 80 : 15 : 5 に B ₂ O ₃ 2% 添加, HPO ₃ : KH ₂ PO ₄ : NH ₄ BF ₄ = 50 : 45 : 5 に B ₂ O ₃ 2% 添加, KH ₂ PO ₄ : HPO ₃ : KBF ₄ = 40 : 40 : 20 に B ₂ O ₃ 2% 添加, 200~350°C, Cu 陰極								

第7表 KCl-KBF₄系実験例

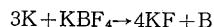
実験者	浴組成 (重量比)	温度	電圧	電流	電流効率	陰極	分析値		
							B	Fe	他
Cooper ⁷⁾	KCl : KBF ₄ 83 : 17	800~850°C	6~12V	3,000A	75%	Cu. Mo.	99.4%	0.20%	C 0.29%
Cooper ⁸⁾	" (BCl ₃ 浴中吹込み)	800	5.5~8.0	400		Fe	99		
Andrieux ⁹⁾	"	820	3.5	7		"	93.0	2.63	Si 0.15
Samsonov ²⁷⁾	"	800	3.5	(1 A/cm ²)	50	"	93.0	1.1	C 0.5
矢野 ¹⁴⁾	"	850	3.6~4.3	90 (2 A/cm ²)	74.9	"	74.6~95.4		
Miller ²⁵⁾	KCl : KF : KBF ₄ 70 : 12 : 17.8	750~850	5~6	550 (0.8 A/cm ²)	74.0	Cu. モネル	94.0~97.7		

のほかに著者らがもつとも注目するものに KBF₄ を主体とし B₂O₃ を含まない系統がある。従来主として KCl-KBF₄ 系の KBF₄ 20% (重量) 以下の浴についてのみ実験が行なわれた。著者らは KBF₄ のより高濃度側について実験し、従来明らかにされていない点を検討するとともに、K 塩以外の塩の添加も行ない効果の有無を調べた。

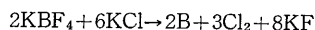
従来の KBF₄ 低濃度側の実験から導かれる結論をまとめてみる。

(1) B の生成機構

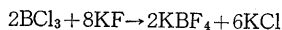
陰極に最初に K が析出し、つぎに K により KBF₄ が還元されて B が生成する。



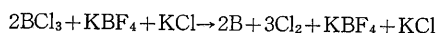
Cooper⁸⁾によると陽極には塩素のみが発生するとし、全反応は



となる。浴中には KF が、しだいに蓄積して陽極効果を生ずるので、KCl/KF = 3~6 の範囲に保つ必要がある。けっきょく浴中からは B と Cl₂ が失われるので、BCl₃ を浴中に導入してやれば

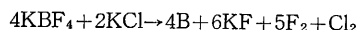


の反応を生じ、全反応は



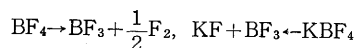
となるので、BCl₃ を補給しながら連続的に電解を行な

うことができる。しかし Miller²⁵⁾は浴組成の変化と陽極に発生するガスの分析結果から全反応は

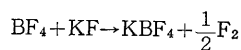


とし、電解機構は不明であるとしている。両者の食い違いについては、著者らも関心を持ち、この種電解浴の基礎的研究を続けているが、たとえば分解電圧の測定結果は 800°C で約 2.2 V で、KCl の分解電圧 (810°C で、2.80 V)²⁶⁾よりやや低い。

B の電子構造は (1s²) (2s² 2p) であるから、電子 1 個を得て B⁻ になれば C と同じ電子配置となり、BF₄⁻ は CH₄ と同じように sp³ の混成により 4 個の頂点に F を、中心に B を配する四面体構造を持つ²⁸⁾と考えられる。したがって熔融状態では KBF₄ は K⁺ と BF₄⁻ に解離し、B⁺⁺⁺ は浴中には存在せず、電解時陰極には K が最初に析出するであろう。陽極でもし BF₄⁻ が放電すれば



けっきょく



によりフッ素の発生が見られると考えられるが、これはあくまで推論の域を出ない。

(2) B の純度と電流効率に影響する諸因子

B の純度は電解槽や電極の材質、塩の純度、析出物の洗滌法等に著しく影響されるようである。Porosity の小

さい灰分の少ない黒鉛るつば(陽極)の反覆使用により、B中へのCの混入量を減ずることができる²⁷⁾。陰極の物質としてMo、Ta、Ti、Zr、W、インコネル等はいずれも電解浴の表面での浸食がはげしく、脱落して浴を汚染する危険がある。内部冷却したモネル棒を推奨する例もあるが、けっきょく低炭素鋼が優れているようである。低炭素鋼は最初に析出するBとホウ化物の薄層を作り、その上に析出してくるBは比較的Feによって汚染されない¹⁶⁾。

浴中に1%程度の水(またはK)を添加すると K_2O が蓄積し、陽極効果を抑制しBの収率、純度が向上する実験例もあるが、このように浴のalpalinityを増加させるのは好ましくないとする例¹⁸⁾もある。いずれにしても浴中の微量の酸化物の挙動は興味ある問題を提供している。

析出Bの粒度と純度の間にも相関関係があり、粒度の細かい方が純度が低いようである¹⁴⁾。

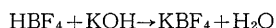
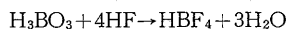
陰極電流密度が $1A/cm^2$ 以下、電解温度が $850^\circ C$ 以上になると急激に電流効率が低下する傾向が見られる²⁷⁾。

以上の(1)、(2)で述べた注意事項を念頭に置きながら、KCl-KF-KBF₄系のKBF₄高濃度側につきつぎの実験を行なった。

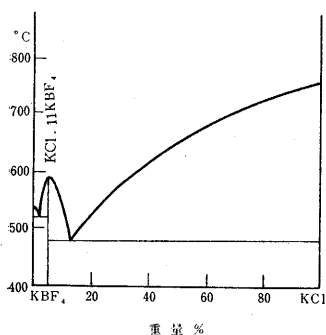
4. 小規模実験

(1) 浴成分

KCl, KF, KBF₄ いずれも市販一級品を用いた。KBF₄はホウ酸とフッ酸よりホウフッ酸を作り、これにKOHを反応させれば得られる。



KCl-KBF₄系の状態図²⁷⁾は第3図に示した。



第3図

(2) 装置(第4図)

陽極に径6cm、高さ20cmの黒鉛るつば、陰極にステンレス棒(径1cm)あるいはモネル棒(径1cm)を用いた。このるつばに簡単に蓋をしてアルゴンを吹き

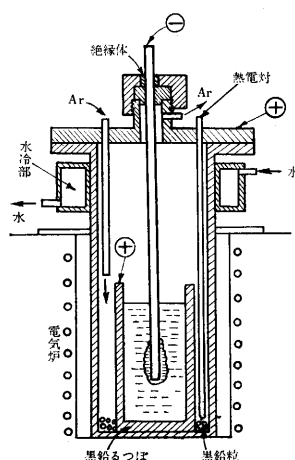
付けながら電解した場合と、第4図のステンレス製容器を用いアルゴン気圏中で電解した場合の二通りがある。

(3) 実験結果

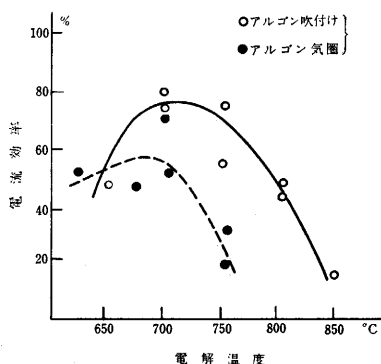
電解条件と実験結果の数例を第8表に示した。析出物は水洗し比重差によってCを分離し分析した。

(4) 考察

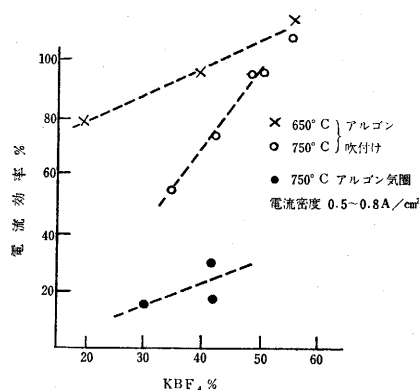
1) 電流効率—電解温度(第5図)



第4図



第5図



第6図

KBF₄ 42% の例であるが、 $700^\circ C$ での成績がよく、高温になると電流効率は低下している。これは Samsonov²⁷⁾の結果と同一である。

2) 電流効率-KBF₄濃度(第6図)

KBF₄濃度の比較的高い方がよい。従来の例はKBF₄が約20%以下の低濃度の浴に限られていたが、KBF₄の比較的高濃度側での

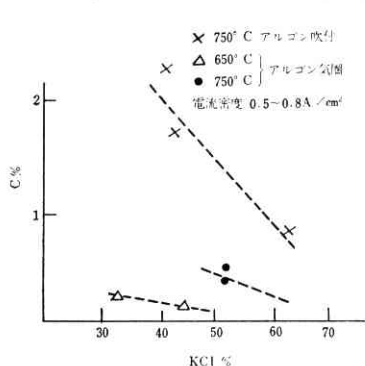
低温度電解が、おもしろいのではないかと考えられる。

3) 電流効率—浴上ふん囲気(第5、6図)

アルゴン吹付けの方が密閉アルゴン気圏中より電流効率が低い傾向が出たが、密閉器中では陽極に生成したCl₂(あるいはF₂)が系外に排出される前に再び析出Bと反応して、浴中に失われる機会が

大であったかもしれない。ふん囲気については、従来 Miller²⁵⁾以外特に問題にしている人が少ないが、高温でBとO₂、N₂の反応が活発になるので不活性ふん囲気が望ましい。ただしN₂については熱天秤によるBのN₂気流中でのチッ化実験で、 $900^\circ C$ 近辺までは相当長時間を経てもBの増量がほとんど認められず、チッ化速度が極めて遅いことを確認した。

4) B 中の C 量—KCl 濃度 (第7図)



第7図

KCl 濃度が
高い (フッ化
物濃度が低
い) ほど B 中
の C 量が低下
している。フ
ッ化物は陽極
の黒鉛を浸食
する傾向が強
く、浴中に C
が混入し、B
中の C 量も増

加するのではないかと考えられる。なお電解の進行に伴って浴中に KF が蓄積してくるので、黒鉛陽極の浸食がはげしくなり C の脱落混入量も増大すると予想されるが、第9表で示したように連続電解で、しだいに B の純度が低下する原因の1部は C によるものであろう。

5) B 中の C 量—電解回数

黒鉛るつぼの反覆使用により B 中の C 量を減らすことができる例は²⁷⁾すでに述べたが、この小規模実験からは明らかでなかった。

6) B 中の C 量—ふん囲気 (第7図)

アルゴン吹付けの方が密閉アルゴン気圏中よりも C 量が多い。これは黒鉛るつぼの酸化に伴い、脱落して浴中に混入する C の量が増加するためであろう。黒鉛るつぼの代わりにグラスカーボンのような耐酸化性のある特殊なるつぼを用いれば防止できるが、現在は容器の大きさと価格の面で難点がある。

5. 中規模実験

陽極兼塩容器には内径 20 cm, 高さ 27 cm の黒鉛るつ

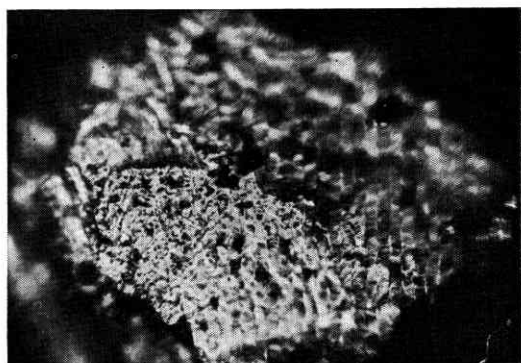


写真3 ボロンの顕微鏡写真 (×450 国内某社)

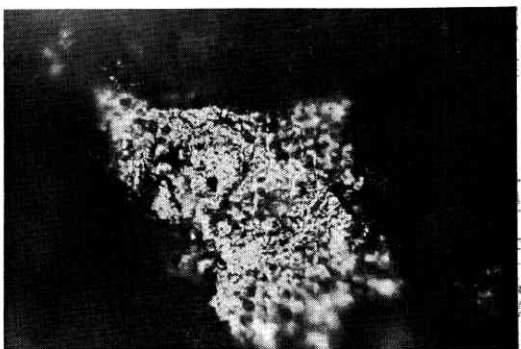


写真4 ボロンの顕微鏡写真 (×450, B純度約90%)

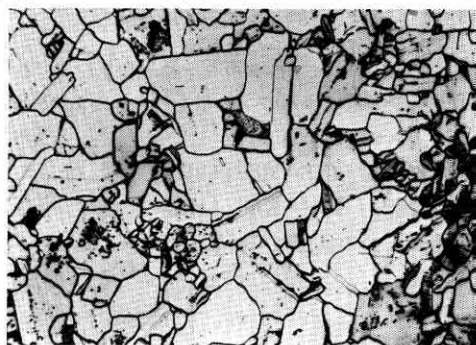


写真5 E.B.M 処理した B の顕微鏡組織

ぼ (鋼製保護円筒付) を、陰極には直径 3 cm のステンレス棒を用い、密閉式電気炉 (ニクロム電熱線加熱、アルゴンふん囲気写真1) 内で電解を行なった。通常 90 分程度予備電解し、いったん陰極を引き上げて交換し本電解に切り換えた。電解終了後陰極析出物を剥離し、1:1 HCl (60~70°C)、沸騰水で 2~3 回洗滌後真空乾燥を行なった。実験結果の1例を第10表に示した。分析値を見ると B % と Fe % と不溶分 (混酸に) を合計しても 100% にはならない。B の活性から考えて酸素もある程度含まれてくることは当然考えられる。念入りの酸洗滌を数回くり返すと 92% の純度が 95~7% 程度までは向上するが、それ以上は容易でない。

なお陰極への B の析出状況を写真2に、国内某社の B (100~200#) と本法による B (100~200#, 純度約 90%

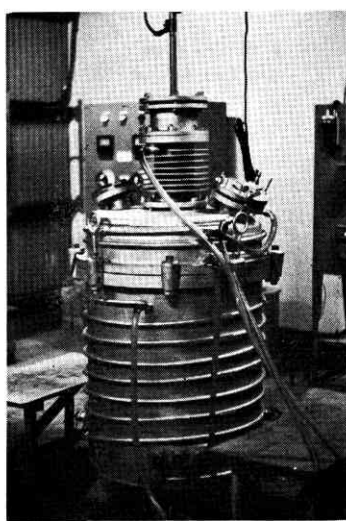


写真1 密閉式電気炉外観



写真2 ボロンの陰極析出状況

第 8 表 KBF₄-KCl-KF 系実験例

浴組成 (重量比)	浴 温	電 圧	電 流	電氣量	電流密度	分 析 値		Ar 流量	備 考
						B	C		
KBF ₄ :KCl:KF 42:52:6	650°C	2.8~4.0V	12A	36AH	0.47A/cm ²	95.28%	2.04	5l/min	Ar 吹付けステンレス極
"	700	2.8~	"	24	0.80	97.20	1.70	5.5	"
"	750	2.3~2.6	"	36	0.40	96.53	1.65	6	"
"	800	2.7~3.6	"	36	0.46	98.09	1.79	7	"
"	850	2.4~3.6	"	36	0.54	98.32	1.32	6	Ar 吹付けモネル極
"	750	2.6~	13	42	0.73	84.39	1.80	8	Ar 吹付けステンレス極
50:42:8	750	2.5~3.5	10	33	0.60	70.32	1.99	6	"
57:36:7	750	2.5~3.4	"	50	0.33	91.68		5	密閉容器ステンレス極
30:62:8	700	3.2~4.3	12	60	0.68	90.07		5	"
40:53:7	650	3.1~4.2	"	42	0.49	91.64		5	"
50:43:7									

第 9 表 KBF₄-KCl 系小規模電解実験例

浴組成 (重量比)	No.	浴 温	電 圧	電 流	電流密度	電流効率	B 分析値	Ar 流量	備 考
KBF ₄ :KCl	1	800°C	1.2~2.6V	0.45 A(7 AH)	0.20 A/cm ²	≒100	90.7	3.5l/min	ステンレス極
50:50	2		1.2~2.6	10 (40)	0.5	≒ 81	83.5	3	直流を断続させパルス電流とした
より電解開始	3		1.8~3.0	10 (40)	0.5	≒100	64.9	3	

第 10 表 KBF₄-KCl 系中規模電解実験例

浴組成 (重量比)	温 度	電 圧	電 流	電流密度	電流効率	分 析 値			備 考
						B	Fe	insol.	
KBF ₄ :KCL 30:70	750°C	5.0~10.0V	100A(1660AH)	0.67~0.81A/cm ²	63.8%	84.39%	3.16%	5.40%	予備電解 本電解
						92.51	1.49	0.70	
上記の浴再使用*	750	6.2~8.0	150(682)	1 A/cm ²	56.7	浴に浮遊炭素多量, B に混入			

* KBF₄:KCl:KF=30:60:10

の顕微鏡写真を写真 3, 4 に, 電解 B の電子衝撃溶解後の顕微鏡組織 (HNO₃ で etching×300 純度 99% 以上) を写真 5 に示した。

本電解で特に注意することは黒鉛のつばを浴が浸透して鋼製保護円筒を浸し, 浴中に Fe 分をもち込み B 中に含まれてくることである。これを防ぐには Porosity の極度に小さい黒鉛のつばが必要で, この条件を満たすようなものが得られれば, 黒鉛のフッ化物による浸食量も減ずるであろう。現用のつばでは長時間電解すると浴上に多量の C が浮遊しているのが観察され, すくい出さないと B 中に必然的に多量の C が混入してくる。B と C は比重が接近していて分離は極度に困難で, 特殊の油を用いる方法も考案されているようであるが, 高温では一部が炭化物になっている事実が X 線的に認められるので, なおさら厄介である。また B の中には浴成分が相当量含まれ特に KBF₄ は常温の水に対する溶解度が小さいから注意を要する。

以上 4. 5. の実験結果より KCl-KBF₄ 系は KCl-KBF₄-B₂O₃ 系とともに現在のところ B の電解採取にもっとも適した浴と考えてよい。しかし両系とも電解後な

んらかの精製処理を行わなければ, 99% の純度の B を得るのは困難のようである。

6. KCl-KBF₄ 系以外の電解実験 (第 11 表)

(1) KBF₄-KCl 系に分解電圧の高い比較的安定な LiCl₂, BaCl₂ を添加したが, 結果はあまりかんばしくなかった。アルカリまたはアルカリ土類金属の塩化物はたいてい吸湿性が著しい欠点があり, 浴の融点を低下させる目的だけでは添加の意味がないといえる。電解機構から考えて, Li, Ba が最初に陰極に析出し, B のフッ化物を還元するとしても, これらが K より優れているとは考えられない。なお Miller²⁵⁾ は目的は明らかでないが浴中に K₂SO₄, CaCl₂, AlF₃·H₂O, Al, Ni, インコネル等を少量添加して電解し, AlF₃·H₂O を除きいずれも B の純度を低下させると述べている。

(2) Na 塩 (NaCl, NaF, NaBF₄) 添加の影響を検討したが, 陰極析出物が電極に固着せず浴中に脱落しやすく, 特に浴温が低いほどその傾向が著しかった。理由はわからないが, B の収率の上からは好ましくない。また浴温が低いと B 中に多量の Na が含まれてくると考えられるが, 高温高真空処理で相当除去できるかもしれ

第 11 表 KCl 以外の塩化物添加の実験例

浴組成 (重量比)	浴 温	電 圧	電 流	電流密度	電流効率	分 析 値		備 考
						B	そ の 他	
KBF ₄ :KCl:L:Li:Cl 15:50:35	700°C	2.1~3.8V	10A (35 AH)	0.40A/cm ²	77%	50.0%	Li 混入 %	Ar 3l/min ステンレス極
18:72:10	750	2.2~3.5	10 (45)	0.39	59%	88.4	Li 混入 C 0.28	" モネル極
KBF ₄ :KCl:BaCl ₂ 30:50:20	770			0.5		77.1	Ba 5.88 Fe 0.94	Ar 使用せず ステンレス極
30:50:20	855	2.5~3.8	10 (30)	0.52		79.5	insol. 11.35 Fe 4.55	" "
KBF ₄ :NaCl 20:80	780	2.3~4.1	15 (20)	0.5	89			Ar 吹付け ステンレス極
20:80	895	2.7~3.2	25 (20)	0.5	48			" "
70:30	670	3.2~4.1	20 (40)	0.8	17			" 電着物脱落
70:30	850	3.5~4.5	20 (40)	0.6	82	81.5	insol. 12.38 Fe 2.79	" ステンレス極

第 12 表 B₂O₃ を含む浴の実験例

浴組成 (重量比)	浴 温	電 圧	電 流	電流密度	電流効率	備 考
NaBF ₄ :KCl:B ₂ O ₃ 20:70:10	850°C	2.2~3.0V	10A(40AH)	0.5 A/cm ²	50	鉄陰極, 電着不良
NaBF ₄ :KCl:KF:B ₂ O ₃ 20:50:10:10	820	2.0~2.2	10 (40)	0.5	47	" "
KCl:NaF:B ₂ O ₃ 75:20:5	830	3.0~3.2	20 (60)	0.8	93	" 軟電着
70:20:10	880	3.7	30 (90)	1.0	99	" "
"	915	2.5~2.6	10 (30)	0.5	74	" 電着不良
NaCl:NaF:KBF ₄ :B ₂ O ₃ 50:10:20:20	824	2.0~2.3	10 (30)	0.5	25	" "

ない。

(3) フッ化物, 塩化物以外の添加塩の影響

KBF₄, NaBF₄ 等にたとえばヨウ化物, 臭化物, 硫化物等を添加した例である。一例として KBF₄-KI 系では, KBF₄-KCl 系と同様に陰極に K, 陽極に I₂ が生成し, 二次反応で陰極に B が析出すると考えられる。現在実験中で詳細は後の機会にゆずるが, このような浴では陰極に非常に高硬度の B がみごとに析出固着し, 純度の高いものが得られ, 酸洗滌のくり返して純度が著しく向上する (99% 以上)。今後その原因を究明したい。

なお, B₂O₃ を含む浴についても二三検討したが, 第 12 表に示すように Na 塩を含む浴ではいずれも結果がよくない。特に陰極へ B が固着せず, 浴中に脱落して失われる傾向が強く, B の純度も低く多量の Na が混入し, B₂O₃ の溶媒として適当なものとは考えられない。

7. 単体ボロン中のボロンの定量法

種々の方法が提案されているが著者らの経験ではカ性ソーダによる容量法 (A.S.T.M 法)²⁸⁾ がもっともよい。試料をめのう乳鉢で粉碎し, 一定量 (通常 0.2 g) を精秤し還流式コンデンサ付フラスコ内で混酸 (塩酸 10 cc, 硝酸 20 cc, 硫酸 5 cc, 水 50 cc) により溶解 (ガスバーナで加熱) する。溶解には 2 時間程度を要する。つぎに室温まで冷却し, 洗滌後コンデンサをはずし, フラスコ中の溶液を 0.1 N 標準 NaOH で, メチル赤を指示薬

として pH 7.0 にし, 汙過洗滌する。1 N HCl を 3 滴加えて酸性にし, 5 分間沸騰させ冷却後ブロムクレゾール緑 1 ml を加え, 0.1 N-NaOH を HCl が中和するまで (指示薬が青緑に変わるまで) 滴下する。つぎにフェノールフタレイン 1 ml と 1 g のマニトールを加え 0.1 N-NaOH で滴定する。マニトールは 1 g ずつ加え桃色が消えなくなるまで滴定を続ける。

混酸の組成を変え, また滴定の終点を pH 測定により厳密に決定する方法もあるが, 原理的には同様である。試料はめのう乳鉢で粉碎 (200 メッシュ以下) しないと混酸による溶解が困難になるが, B の硬度が高いので多量の SiO₂ が乳鉢から混入して誤差の原因になることがあるので注意を要する。B が炭化物, チッ化物, 金属ホウ化物の形で含まれると, 酸溶解は不可能になり多量の残渣を生ずる。白金るつば内でアルカリ溶融を行なって試料を分解すればよいが白金も浸食され, 多数の試料の分析には厄介である。著者らは粉碎した試料を約 10 倍量の CaO あるいは BaCO₃ と混合し, あらかじめ, これらの酸化物の少量を底に敷いた素焼きの磁製のつばまたはニッケルるつば内に入れ, マッフル炉で 950~1000 °C に 1~1.5 時間焼結後, 焼結物を塩酸に溶解する方法で好結果を得た。これにより全 B の定量ができる。全 B 中の free B を定量するには, 30% H₂O₂ と HNO₃ の混合液を用いて溶解する方法²⁹⁾ が提案されている。金属

ホウ化物の場合 Na_2CO_3 か K_2CO_3 で溶融して分解する方法が普通であるが、溶液中に共存する金属イオンは BaCO_3 を添加して分離する³⁰⁾。Ti, Zr に対しては Tiron (4,5-dihydroxy-m-benzenedisulfonic acid disodium Salt) を、Fe, Al, Mn に対しては EDTA (ethylenedinitrilotetraacetic acid disodium) によりキレート化合物を作らせて、これらの妨害を除く方法もある³¹⁾。C の分析は鉄鋼中の C 分析に準じ燃焼法を用いるが、添加剤 (たとえば銅) により好結果が得られることがわかった。ボロン中の微量の不純物の定量には発光分光分析法^{32), 33)} が応用される。

8. 結 び

A. 従来の溶融塩電解による単体ボロンの製造方法の検討により、浴組成として $\text{KBF}_4\text{-KCl}$ 系をとても適当と認め、電解機構や電流効率に影響する諸因子を推定した。

B. $\text{KBF}_4\text{-KCl-KF}$ 系について従来法と異なり KBF_4 の濃度が 20% 以上の浴について実験し、比較的高濃度側での低温度電解がよい成績を示すことを認めた。

C. 小規模実験、中間規模実験を行なったが、浴中のフッ化物濃度が高いとつばの浸食により浴が汚染されやすいので、Porosity の極度に小さい黒鉛質の大型特殊つば (たとえばガラスカーボンのようなもの) を必要とする。

D. 陰極の材質の選択が重要で、たいていの金属がホウ化物を作るので、最初に析出した B と比較的強固なホウ化物層を作り、その上に析出する B が容易に剝離できるような材料がよい。鉄以外の金属についてさらに検討が必要である。

E. 電解で得た B の純度を向上させるには入念な洗滌 (濃塩酸煮沸、熱湯洗滌等) が不可欠で、これが不完全な場合は 99% 以上の純度は期待できない。C の分離手段の追求と高温高真空処理等の手段による酸素含量の低減が今後の問題として残されているが、使用原料特に KBF_4 中の不純分と浴中の水分の挙動にも注意を払う必要がある。

F. KBF_4 に K 以外のアルカリあるいはアルカリ土類金属の塩化物を添加した実験では現在のところ KCl にまざる結果が得られていない。

G. KBF_4 あるいは $\text{KBF}_4\text{-KCl}$ 系に塩化物、フッ化物以外のハライドたとえばある種のヨウ化物などを添加すると陰極への B の析出状況が著しく改善される例があり興味深い。陽極に発生するガスと析出 B との再結合に注意すれば、これにより B の収率と純度を改善することができる。

H. ボロンの定量にはカ性ソーダによる容量法が適当である。

以上から現在では電解法は酸化物のテルミット還元法

に比較すれば、純度のわりあい高い B を手軽に能率よく製造するのに適していると結論できる。現在の電解形式からは電解炉の容量に制限があり熱効率にも問題があるので、この点を解決して生産費の低減をはかる必要があろう。

最後に本研究に当たって直接ご指導をいただいた東京大学の久松教授ならびに資料を提供して下さった金属材料研究所の河村技官、KK 精機研究所の湯瀬主任研究員大森研究員に深謝する。

(1963 年 10 月 2 日受理)

文 献

- 1) 富田堅二、原子力と金属 6, 13~17 (No. 60)
- 2) J. Niemski and Z. Olempska: J. Less-Common Metals. 4, 235~243 (1962)
- 3) H.H. Kahlenberg: Trans. Am. Electrochem Soc. 47, 23~55 (1925)
- 4) J.-L. Andrieux: Rev. met. 45, 49~60 (1926)
- 5) J.-L. Andrieux and W.-J. Deiss: Bull. Soc. chim. France. 838~841 (1955)
- 6) H.S. Cooper: U.S. Pat. 2,572, 248 Oct. 23(1951)
- 7) H.S. Cooper: U.S. Pat. 2,572, 249 Oct. 23(1951)
- 8) H.S. Cooper: U.S. Pat. 2,918, 417 Dec. 22(1959)
- 9) A. Glassner: U.S. At. Energy Comm ANL-5197 (1953)
- 10) J. O'M Bockris: J. phys. chem. 60, 1321 (1956)
- 11) N.F. Murphy and R. S. Tinsley: U. S. Pat. 2, 848, 396 Aug. 19 (1958)
- 12) H.S. Cooper: 日本特許, 昭 36-17606
- 13) 矢野友三郎: 日本特許, 昭 36-3856
- 14) 矢野友三郎: 溶融塩 3, 609~616 (1960)
- 15) B.G. Selibanov: Zhur. Neorg. Khim. 3, 447 (1958)
- 16) D.Z. Hobbs, T.T. Campbell, and F.E. Black: U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5893 (1961)
- 17) N.F. Murphy and R.S. Tinsley: U.S. Pat. 2, 848, 396 Aug. 19 (1958)
- 18) N.P. Nies: J. Electrochem. Soc. 107, 817~820 (1960)
- 19) Borax Consolidated Limited: Brit. Pat. 781, 873 Aug. 28 (1957)
- 20) 矢野友三郎: 日本特許, 昭 37-6609
- 21) 矢野友三郎: 日本特許, 昭 37-12, 503
- 22) D.R. Stern: I. Electrochem. Soc. 107, 441~445 (1960)
- 23) 矢野友三郎: 日本特許, 昭 36-7,005
- 24) R.B. Ellis: U.S. Pat. 2, 810, 683 Oct. 22 (1957)
- 25) G.T. Miller: J. Electrochem. Soc. 106, 815~818 (1958)
- 26) 溶融塩恒数表, 溶融塩委員会編 No. 2 p. 157 (1959)
- 27) G.V. Samsonov, B.A. Obalonchik and G.N. Kylichikina: Zhur. Priklad. Khim. 33, 1365~1368 (1960)
- 28) C.A. Hampel: Rare Metals Handbook. 80~82 (1956)
- 29) E.E. Kotlyar and T.N. Nazarchuk: Zhur. Anal. Khim. 15, 207~210 (1960)
- 30) H. Blumental: Anal. Chem. 23, 992~994 (1951)
- 31) J.W. Tereshko: Anal. Chem. 35, 157~158(1963)
- 32) S. Lader: Appl. Spectroscopy 3, 85~86 (1958)
- 33) R.R. Shvangiradze et al.: Zhur. Anal. Khim. 15 94~96 (1961)